

L5

1 JP87-180067/AP

領書

=> d all

(JP 64-26583)

L5 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2005 JPO on STN

AN 1989-026583 JAPIO <<LOGINID::20050517>>

TI LUMINESCENT COMPOUND AND INK COMPOSITION AND POLYMER COMPOSITION
CONTAINING SAID COMPOUND

IN TAKUMA HIROSUKE; KURODA SHIZUO; NAGAYOSHI TATSUYA; AIGA HIROSHI

PA MITSUI TOATSU CHEM INC

PI JP 01026583 A 19890127 Heisei

AI JP 1987-180067 (JP62180067 Showa) 19870721

PRAI JP 1987-180067 19870721

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1989

IC ICM C07F005-00

ICS C09D011-02; C09D011-02; C09K011-06

AB NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I [R<SB>1</SB> and
R<SB>2</SB> represent H, halogen atom, alkyl, alkoxy, amino,
(di)alkylamino, aryl or aralkyl; A<SP>+</SP> represents formula II
(R<SB>3</SB>\simR<SB>6</SB> represent H, alkyl or aralkyl, which may link
with each other to form a ring), (substituted)pyridinium cation or
phosphonium cation].

EXAMPLE: Tetra{4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato} europium
complex.

USE: A luminescent compound, which is colorless under normal visible rays
and luminous in red under ultraviolet ray irradiation, with high
durability and solvent solubility.

PREPARATION: Europium perchlorate is reacted with a 4,4,4-trifluoro-1-(2-
thienyl)-1,3-butanedione compound in acetone in the presence of NaOH and
the produced compound is reacted with a compound expressed by the formula
A<SP>+</SP>X<SP>-</SP> (X<SP>-</SP> represents anion).

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-26583

⑬ Int.Cl.⁴

C 07 F 5/00

C 09 D 11/02

C 09 K 11/06

識別記号

CNC
PSY

庁内整理番号

B-7457-4H

8416-4J

7215-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月27日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 発光性化合物並びに該化合物を含むインク組成物および樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-180067

⑰ 出 願 昭62(1987)7月21日

⑱ 発 明 者 詫 摩 啓 輔 福岡県大牟田市平原町300番地
 ⑱ 発 明 者 黒 田 静 雄 福岡県大牟田市草木下41-9番地
 ⑱ 発 明 者 永 吉 達 也 福岡県大牟田市三池1061番地
 ⑱ 発 明 者 相 賀 宏 福岡県大牟田市正山町78番地
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

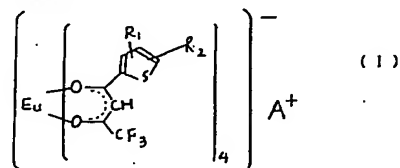
明 細 書

1. 発明の名称

発光性化合物並びに該化合物を含むインク組成物および樹脂組成物

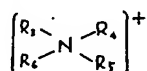
2. 特許請求の範囲

1) 一般式(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基またはアラルキル基を示す。

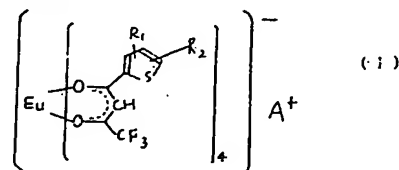
また、 A^+ は



(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアラルキル基を示し、互いに

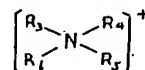
結合して環状をなしていてもよい。) 置換基を有していてもよいビリジニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンを示す。) で表される発光性化合物。

2) 一般式(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基またはアラルキル基を示す。

また、 A^+ は



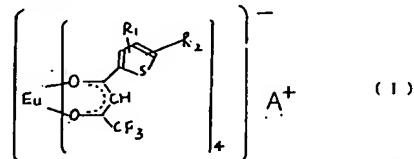
(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアラルキル基を示し、互いに結合して環状をなしていてもよい。) 置換基を有し

特開昭64-26583(2)

ていてもよいビリジニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンを示す。]

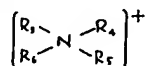
で変えられる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするインク組成物。

3) 一般式(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基またはアラルキル基を示す。

また、 A^+ は



(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアラルキル基を示し、互いに結合して環状をなしていてもよい。)、置換基を有し

3

これらの化合物のほとんどは吸収極大波長と発光極大波長の差、つまりストークスシフトが小さく、一般的には10nm~130nm程度しかなく、吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりが大きく、高濃度になれば再吸収現象が起こって発光強度の低下が起こる。

したがって、吸収色がなく赤色の発光を示す、つまり400nm以下に吸収があり590nm以上に発光を示すような有機系化合物には実用化されたものは見当たらない。無機系では、例えば酸化ユーロビウムなどは存在するが、溶媒または樹脂に不溶であり、透明性を必要とする分野で用いることはできない。有機系でもトリス(テノイルトリフルオロアセトナート)ユーロビウムやトリス(ベンゾイルトリフルオロアセトナート)ユーロビウムの各錯体は知られているが、耐久性の面で実用化されていないのが現状である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の状況に鑑み、可視光には全く感応せず、紫外光によって赤色の発光を示し溶

ていてもよいビリジニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンを示す。)で変えられる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、通常の可視光下で無色であり、紫外線の照射下では赤色に発色する新規な化合物並びに該化合物を含むインク組成物および樹脂組成物を提供するものである。さらに詳しくは、可視光下では無色であり、紫外線の照射下では赤色に発色する印刷物または筆記具に利用されるインク組成物並びに玩具、舞台装置、室内装飾、ショーウィンドー等のあざやかな彩色を利用する分野に応用することができる樹脂成形物または樹脂フィルムを提供する。

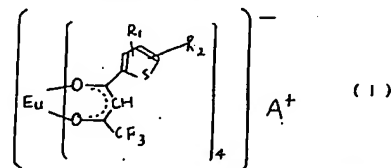
(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

発光性の有機化合物は数多く知られており、蛍光増白染料やレーザー用色素として利用されているのは公知のことである。

4

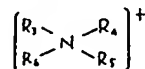
媒可溶で、しかも高耐久性の化合物を得るべく鋭意検討した結果、アンモニウム塩等を対イオンに有するテトラ[4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブクンジオナート]ユーロビウム錯体が満足できる性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は一般式(1)



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリール基またはアラルキル基を示す。

また、 A^+ は



(但し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ水素原子、

6

5

特開昭64-26583(3)

アルキル基またはアラルキル基を示し、互いに結合して環状をなしていてもよい。)、置換基を有していてもよいビリジニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンを示す。]

で表される発光性化合物、並びに該化合物を含むインク組成物および樹脂組成物である。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明の発光性化合物は、前記一般式(1)で表されるものであり、一般式(1)中の R_1 および R_2 の具体例としては、水素原子、塩素原子、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、イソプロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基等のアルキルアミノ基、フェニル基、p-トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-(2-メチルフェニル)プロピル基等のアラルキル基を挙げることができ、また

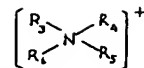
7

ジニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム等のホスホニウムカチオンが挙げられる。

前記一般式(1)の化合物は過塩素酸ユーロピウムと4,4,4'-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン化合物を水酸化ナトリウム存在下、アセトン中にて反応して得られた化合物に、 $A^+ X^-$ (A^+ は式(1)と同じ意味をもち、 X^- はハロゲン等の陰イオンを示す。)を作用させることによって容易に得ることができる。

これらの一般式(1)で表される化合物の少なくとも一種以上を、各種のインク用ワニスに含有させて組成物を得ることができる。

インク用ワニスとしては、油性インク用ワニス、例えば、ポリアミド系インク用ワニス(ポリアミド樹脂、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、n-ヘプタン、その他等)、アクリル系インク用ワニス(アクリル樹脂、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、その他等)、染料型インク用ワニス(アルコール、タンニン



で表される R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の具体例には、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基を挙げることができる。

アンモニウムカチオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラ-n-ブチルアンモニウム、メチルトリ-n-オクチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、ジメチル(β -フェニル)エチルアンモニウム、トリ-n-ブチル(β -フェニル)エチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、テトラ-n-オクチルアンモニウム、N-メチルピペリジウム、N,N-ジメチルピペリジニウム、N-エチルピロリジウム、N,N-ジエチルピロリジニウム等のアンモニウムカチオンが挙げられる。

また A^+ で表される他のカチオンの具体例としては、N-ベンジルピリジニウム、N-メチルピリジニウム、1,4-ジメチルピリジニウム等のピリ

8

酸、又はフェノール樹脂等)、および蛍光インク用ワニス(エチルヒドロキシエチルセルローズ、ロジンのペンタエリスリトールエステル、ミネラルスピリット、その他等)等が例示される。

本発明において、インク中の上記発光性化合物の濃度は、これらのワニス中に溶解する限度内にあればよいが、一般にはインク組成物中に0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%である。

さらに、一般式(1)で表される化合物の少なくとも一種以上を、各種の樹脂に含有させて組成物を得ることもできる。

本発明に用いることができる樹脂類は光学的に透明であるもので、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリメタアクリレートおよびその共重合体、ポリ酢酸ビニル、セルロース類、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレンおよびその共重合体、エポキシ樹脂、ハロゲン化していてもよいビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート樹脂およびその共重合体

特開昭64-26583(4)

、ナイロン樹脂、ポリウレタンなどが挙げられる。

本発明において、樹脂中の上記発光性化合物の濃度は、樹脂の透明性が失われない限度内にあればよいが、一般には樹脂に対して0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。

(作用および効果)

従来の発光性化合物は発光強度の低下等による耐久性の問題、また溶媒および樹脂等に不溶で実用化されていなかったが、本発明のテトラ〔4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート〕ユーロビウム錯体は通常の可視光下で無色であり、紫外線の照射下では赤色に発光する新規の化合物であり、更に高耐久性で、溶媒可溶であり、実用上極めて価値あるものである。

その利用面で、本発明の化合物を含有するインク組成物、および樹脂組成物は、通常光下では全く印刷、または塗布跡、および色を認識できないが、紫外線ランプ照射で鮮やかな赤色発光色を示し、更に高耐久性、高輝度をもつ実用的価値の大きい、有用なインク組成物、および樹脂組成物を

提供するものである。

(合成、実施例)

以下に、合成例、実施例により本発明の発光性化合物および、それを用いた組成物についてさらに詳しく説明する。なお、例中の「部」は「重量部」を示す。

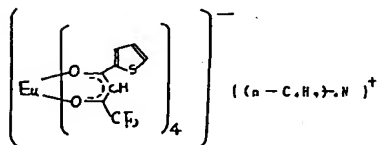
合成例 1

過塩素酸ユーロビウム7.2重量%を含む水溶液28部を、4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン35.6部、苛性ソーダ6.4部、水10部を含むアセトン溶液500部中に滴下し、1時間攪拌後アセトンを減圧下留去し、エタノール100部、水500部を加え10分間攪拌し濾過、水洗し、乾燥した。得られた固体を370部のエタノール中に溶解し、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム11.9部を加え、1時間攪拌後、水1,000部を加え1時間放置した。濾過、水洗、減圧乾燥し、45部の下記化合物(1)を得た(収率88%)。

(以下余白)

1 1

1 2



(化合物(1))

上記化合物(1)、即ち、n-テトラブチルアンモニウムテトラ〔4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート〕ユーロビウム錯体の融点は172～175℃で分解温度は256℃であり、アセトン中の発光極大波長は619nm、励起極大波長は360nmであった。

合成例 2～10








実施例-1と同様な操作で得られたアンモニウム塩の化合物を要-1に示す。

(以下余白)

1 3

特開昭64-26583(5)

表-1

| 化合物 No. | R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ R ₅ R ₆ | | | | | | 分解温度 (℃) | 発光色 |
|------------|---|-------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|-----|
| | | | | | | | | |
| (1) | H | H | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 256 | 赤 |
| (2) | H | H | -CH ₃ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | 256 | " |
| (3) | 5-OC ₂ H ₅ | H | -CH ₂ -  | -CH ₃ | -CH ₃ | -CH ₃ | 254 | " |
| (4) | 4-CH ₃ | 5-CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -  | -H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | 256 | " |
| (5) | 5-H<  | H | -(CH ₂) ₂ -  CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 255 | " |
| (6) | 5-C ₂ H ₅ | H | -CH ₃ | -CH ₃ | n-C ₁₂ H ₂₅ | n-C ₁₂ H ₂₅ | 249 | " |
| (7) | 4-  | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ - | | 250 | " |
| (8) | 4-CH ₂ -  | H | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ - | | 249 | " |
| (9) | 4-CH ₂ -  CH ₃ | H | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | 257 | " |
| (10) | 5-NHC ₂ H ₅ | H | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | n-C ₈ H ₁₇ | 261 | " |

14






合成例11~15

合成例1と同様にして、対イオンであるA⁺としてピリジニウムカチオン塩の化合物を得て表-2にまとめて示す。

合成例16~18

合成例1と同様にして、対イオンであるA⁺としてホスホニウムカチオン塩の化合物を得て表-3にまとめて示す。

(以下余白)

| 化合物 No. | R ₁ R ₂ A ⁺ | | | 分解温度 (℃) | 発光色 |
|------------|--|-------------------|---|-------------|-----|
| | | | | | |
| (11) | R | R |  | 258 | 赤 |
| (12) | H | H |  | 259 | " |
| (13) | P-OC ₂ H ₅ | H |  | 261 | " |
| (14) | m-C ₆ H ₄ | m-CH ₃ |  | 251 | " |
| (15) | p-C ₆ H ₄ | R |  | 253 | " |

15

16

特開昭64-26583(6)

表-3

| 化合物 No. | R ₁ | R ₂ | A' | 分解温度 (°C) | 発光色 |
|------------|----------------------------------|----------------|----|--------------|-----|
| (16) | H | H | | 251 | 赤 |
| (17) | H | H | | 254 | ・ |
| (18) | p-OC ₂ H ₅ | H | | 252 | ・ |

17

ブタンジオナート) ユーロピウム錯体(化合物(2)) 0.1部、ポリビニルブチラール10部、キシレン30部、およびメチルエチルケトン20部からなるインク組成物を作製し、無色紙上に塗布し乾燥した。

この塗布紙は通常の蛍光灯下では、塗布前の紙と全く区別できないが、紫外線ランプにより照射すると、鮮やかな赤色発光色を呈した。また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月放置したが、初期状態と発光強度は全く同じであり、良好な安定性を示した。

実施例3

ベンジルトリメチルアンモニウムテトラ(4,4,4-トリフルオロ-1-(5-メトキシ-2チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロピウム錯体(化合物(3)) 0.1部、ポリアクリル酸メチル10部、キシレン30部およびメチルエチルケトン20部からなるインク組成物を作製し、実施例2同様のテストを行ったところ、赤色高発光性で実施例2と同様優れた安定性能を示した。

19

実施例1

テトラブチルアンモニウムテトラ(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロピウム錯体(化合物(1)) 0.1部、アクリル系ワニスであるアクリル酸メチル-メタクリル酸メチルコポリマーのキシレン溶液30部、およびメチルエチルケトン20部からなる組成物を作製し、無色紙上に塗布し乾燥した。この塗布紙は通常の蛍光灯下では、塗布前の紙と区別できないが、紫外線ランプより照射すると、鮮やかな赤色発光色を呈した。日本分光社製蛍光光度計FP-770を用いて、この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光極大波長は619nm、励起極大波長は360nmであった。また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月放置したが全く初期状態と発光強度は同じであり、良好な安定性を示した。

実施例2

メチル・トリ-n-オクチルアンモニウムテトラ(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-

18

実施例4

テトラフェニルホスホニウムテトラ(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロピウム錯体(化合物(16)) 0.1部、アクリル系ワニスであるアクリル酸メチル-メタクリル酸メチルコポリマーのキシレン溶液30部、およびメチルエチルケトン20部からなる組成物を作製し、無色紙上に塗布し乾燥した。この塗布紙は通常の蛍光灯下では、塗布前の紙と区別できないが、紫外線ランプより照射すると、鮮やかな赤色発光色を呈した。この塗布紙の発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光極大波長は620nm、励起極大波長は361nmであった。

また、本塗布紙を蛍光灯下1ヶ月放置したが全く初期状態と発光強度は同じであり、良好な安定性を示した。

実施例5

テトラブチルアンモニウムテトラ(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロピウム錯体(化合物(1)) 3部をメチ

20

特開昭64-26583(7)

ルメタクリレート100 部に溶解し、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用いキャスト重合して樹脂板を作製した。

本樹脂フィルムは通常の蛍光下、屋外では透明無色であるが、紫外線ランプより照射すると、鮮やかな赤色発光色を呈した。この樹脂フィルムの発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光極大波長は620nm、励起極大波長360 nmであった。また、本フィルムを屋外にて1ヶ月放置したが殆ど初期状態と発光強度は同じで、樹脂の劣化も見られなかった。

実施例 6

n-テトラブチルアンモニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(1)) 0.2 部、ポリスチレン100 部を混合し、200 °Cにて溶解し、射出成形器にて樹脂板を作製した。本樹脂板は紫外線照射下で鮮やかな赤色を呈し、サンシャインウェザーメーターによる300 時間の耐光性テスト後の発光強度低下はわずかに2 %であり、優

2 1

明無色であるが、紫外線ランプより照射すると、鮮やかな赤色発光色を呈した。この樹脂フィルムの発光スペクトルおよび励起スペクトルを測定したところ、発光極大波長は620nm、励起極大波長は360nm であった。また、本フィルムを屋外にて1ヶ月放置したが殆ど初期状態と発光強度は同じで、樹脂の劣化も見られなかった。

実施例 9

実施例1のユーロビウム錯体の代わりにN-ブチルピリジニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(12)) を用いて、インク組成物を作製したところ、実施例1と全く同様良好な結果を得た。

実施例10

実施例6のユーロビウム錯体の代わりにN-ベンジルピリジニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(11)) を用いて、樹脂板を作製したところ実施例5と全く同様良好な結果

れた安定性能を示した。

実施例 7

ジメチルジドデシルアンモニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(5-クロル-2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(6)) 0.01部、ポリビニルブチラール樹脂1部をテトラヒドロフラン10部に溶解し、平滑なガラス面上に塗布後、常圧下溶媒であるテトラヒドロフランを徐々に蒸発させてキャストフィルムを得た。

本樹脂フィルムも実施例4同様、赤色高発光性で優れた安定性能を示した。

実施例 8

テトラブチルホスホニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(17)) 0.03部、ポリビニルブチラール樹脂3部をテトラヒドロフラン30部に溶解し平滑なガラス面上にてテトラヒドロフランを常圧下蒸留させながらキャストフィルムを得た。

本樹脂フィルムは通常の蛍光燈下、屋外では透

2 2

を得た。

実施例11

実施例6のユーロビウム錯体の代わりにN,N-ジエチルピペリジニウムテトラ (4,4,4-トリフルオロ-1-(4-ベンジル-2-チエニル)-1,3-ブタンジオナート) ユーロビウム錯体 (化合物(8)) を用いて樹脂板を作製したところ実施例5と全く同様良好な結果を得た。

特許出願人 三井東圧化学株式会社